

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-7936

(P2000-7936A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 C 1/48		C 0 9 C 1/48	
C 0 9 D 11/02		C 0 9 D 11/02	
17/00		17/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平11-155370	(71)出願人	599025097 デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国、デ-45764 マルル、 パウル-パウマン-ストラーセ、1
(22)出願日	平成11年6月2日(1999.6.2)	(72)発明者	アンドレアス シュトゥーベ ドイツ連邦共和国 アシャッフエンブルク ディースハイマー シュトラーセ 2
(31)優先権主張番号	1 9 8 2 4 9 4 7 . 0	(72)発明者	ホルスト クラインヘンツ ドイツ連邦共和国 グロースクロッツエン ブルク ネーベンシュトラーセ 23
(32)優先日	平成10年6月4日(1998.6.4)	(74)代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性カーボンブラック分散液、その製造方法および使用

(57)【要約】

【課題】 水のほかにカーボンブラックおよび界面活性剤を含有する水性カーボンブラック分散液を提供する。

【解決手段】 カーボンブラックおよび界面活性剤をパールミル、超音波ミルまたはウルトラテュラックス中で水に分散させることにより分散液を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水のほかに以下の成分：カーボンブラック 1～40重量%、

界面活性剤 1～30重量%を含有する水性カーボンブラック分散液。

【請求項2】 分散液が一次粒子の平均粒径8～80nmおよびDBP値40～200ml/100gの顔料カーボンブラックを含有する請求項1記載の水性カーボンブラック分散液。

【請求項3】 分散液が一次粒子の平均粒径8～30nmのガスカーボンブラックを含有する請求項1記載の水性カーボンブラック分散液。

【請求項4】 分散液が2種の非イオン性湿潤剤からなる湿潤剤組み合わせ物を含有する請求項1記載の水性カーボンブラック分散液。

【請求項5】 非イオン性湿潤剤が

成分a) 架橋したポリオキシエチレンアクリル酸、および

成分b) アルキルオキシエチラート

からなる組合せ物である請求項4記載の水性カーボンブラック分散液。

【請求項6】 成分b)：成分a)の比が1：2～1：10である非イオン性湿潤剤が使用される請求項5記載の水性カーボンブラック分散液。

【請求項7】 非イオン性湿潤剤のほかに付加的にアニオン性湿潤剤が使用される請求項5記載の水性カーボンブラック分散液。

【請求項8】 分散のためにパールミル、超音波ミルまたはウルトラテラックスを使用することを特徴とする水性カーボンブラック分散液の製造方法。

【請求項9】 分散に続いて水性カーボンブラック分散液を遠心分離することを特徴とする水性カーボンブラック分散液の製造方法。

【請求項10】 インキジェット用インキおよび記録用インキを製造するための請求項1から7までのいずれか1項記載の水性カーボンブラック分散液の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性カーボンブラック分散液、その製造方法および使用に関する。

【0002】

【従来の技術】水性カーボンブラック分散液は印刷インキを製造するためにまたは直接インキとして、例えばインキジェット印刷の際に使用される。

【0003】インキジェット印刷法は、印刷インキを圧力をかけずに、従って印刷ヘッドが印刷媒体に接触せずに転写する公知の複写技術である。その際インキの滴がノズルから受容物質に吹き付けられ、この場合にその偏向を電気的に制御できる。この技術は無圧印刷とも呼ばれ、特に不均一な表面を有する製品および包装品の印刷

に適している、それというのも印刷ヘッドと印刷物質の間に一定の間隔が存在するからである。この印刷法はきわめて柔軟であり、かなり廉価であり、従って、例えば作業場印刷機としてコンピューター印刷に使用される。インキジェット法は産業の分野で、例えば屋外広告の分野でますます使用されている。屋外広告の分野ではインキは光堅牢度および耐水性の特別の要求を満足しなければならない。更にインキ成分はきわめて微細でなければならない、これにより印刷ノズルが閉塞しない。着色物質として近年は染料および顔料が使用される。顔料は染料に対して、光堅牢度がきわめて高く、耐水性であるという利点を有する。顔料は染料に対して、表面活性物質（界面活性剤）で処理することによってしか高い保存安定性を有する安定な分散液が形成されないことにある欠点を有する。顔料粒子は一次粒子の形でなく凝集物の形で存在する。顔料凝集物は可溶性染料より大きい。顔料凝集物が十分に微細でない場合は、印刷ヘッドのノズルが閉塞する。更に大きな凝集物は顔料カーボンブラックの光吸収特性を変動する。印刷物の灰色化および被覆力の消失を結果として生じる。

【0004】顔料カーボンブラックのインキジェット用インキへの使用を扱った最初の特許明細書は米国特許第5085698号および米国特許第5320668号である。これには水溶性アクリレートの顔料安定化のための使用が記載されている。

【0005】一次粒子の平均粒径が30nmより大きくなく、DBP値が少なくとも75ml/100gであるカーボンブラックを有する水性カーボンブラック分散液を製造することは公知である（米国特許第5538548号）。

【0006】更に水溶性有機溶剤および水溶性アクリル樹脂を使用して水性カーボンブラック分散液を製造することは公知である（米国特許第5609671号）。

【0007】公知の水性カーボンブラック分散液は以下の欠点を有する。

【0008】（1）達成可能な光学濃度が比較的低い（2）耐摩耗性が劣る（比較例A、BおよびC参照）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、前記の欠点を有しないカーボンブラック分散液を製造することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記の課題は本発明により解決される。

【0011】本発明の対象は、水のほかに以下の成分：カーボンブラック 1～40重量%、有利には3～20重量%、界面活性剤 1～30重量%、有利には2～15重量%を含有する水性カーボンブラック分散液である。

【0012】界面活性剤として、非イオン性および/ま

たはアニオン性湿潤剤を使用することができる。

【0013】非イオン性界面活性剤として以下のものを使用することができる：

架橋したポリオキシエチレンアクリル酸（ハイパーマー（Hypermer）CG 6）

エチレングリコール単位30個を有する脂肪アルコールオキシエチラート（ルテンソル（Lutensol）AO30）。

【0014】アニオン性界面活性剤として、リグニンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ナフタリンスルホン酸誘導体等を使用することができる。

【0015】分散液は有利な実施態様において2種の非イオン性湿潤剤からなる組み合わせ物を含有してもよい。

【0016】本発明の有利な実施態様において、成分a）架橋したポリオキシエチレンアクリル酸、および

成分b）アルコキシエチラート、有利には脂肪アルコールオキシエチラート、特にエチレングリコール単位30個を有する脂肪アルコールオキシエチラート

からなる組み合わせ物を使用することができ、その際界面活性剤b：aの比は1：2～1：10であってもよい。

【0017】アニオン性湿潤剤、例えばリグニンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ナフタリンスルホン酸誘導体を更に添加することにより、保存する際の分散液の粘度の上昇を回避することができる。カーボンブラック分散液は非イオン性湿潤剤のほかにはアニオン性湿潤剤、有利にはリグニンスルフェートおよび／またはカチオン性湿潤剤を含有してもよい。

【0018】カーボンブラックとして、一次粒子の平均直径8～80nm、有利には10～35nmおよびDBP値40～200ml／100g、有利には60～150ml／100gを有する顔料カーボンブラックを使用してもよい。本発明の有利な実施態様において、一次粒子の平均直径8～30nm、有利には10～25nmを有するガスカーボンブラックを使用してもよい。

【0019】本発明のもう1つの対象は、分散のためにパールミル、超音波ミルまたはウルトラテュラックス（UltraTurrax）を使用することを特徴とする水性カーボンブラック分散液の製造方法である。分散に続いてカーボンブラック分散液を遠心分離してもよい。

【0020】本発明の対象である分散液のpH値は塩基性範囲、有利には8～10の範囲である。

【0021】本発明の分散液はきわめて高い凝集安定性およびそれと共に高い保存安定性を有する。凝集物の大きさは100nmを上回らない。分散液中に存在するカーボンブラック凝集物の平均粒径は約60～100nmである。TEM吸収により、乾燥後にこの凝集物の大き

さが維持されることが示される。比較例A、BおよびCにおいてはこれは該当しない。むしろ明らかな凝集が生じる。凝集物は顔料カーボンブラックがその完全な被覆力を発揮できないように作用する。従って印刷物は低い光学濃度を有し、明らかな灰色の色調を有する。これに対して本発明の分散液は小さな凝集物の大きさに由来する高い被覆力を示す。本発明のカーボンブラック分散液はこれにより製造されるインキジェット用インキの印刷特性および耐水性を改良する。本発明のガスカーボンブラック含有分散液を含有するインキジェット用インキを用いて製造される印刷物は灰色の色調を有せず特に高い光学濃度を示し、従ってインキジェット用インキまたは記録用インキの使用にきわめて適している。

【0022】本発明のカーボンブラック分散液は、有利には公知のカーボンブラック分散液より高い光学濃度を有する。

【0023】高い光学濃度により、四色刷りの印刷物の画像は明るく、鮮明である。白黒印刷において文字の形状およびそれと共に読みやすさが高いコントラストにより改良される。

【0024】本発明の水性カーボンブラック分散液は印刷インキ、インキジェット用インキおよび記録用インキを製造するために使用することができる。

【0025】

【実施例】例

本発明によるカーボンブラック分散液を以下のように製造する。

【0026】1.湿潤剤溶液の調製

a）水を装入し、最高で60℃まで加熱してルテンソル（Lutensol）AO30を溶解する。攪拌下で冷却後、相当する量のハイパーマー（Hypermer）CG6およびAMP90もしくはアミンを添加する。

【0027】b）分散容器中に蒸留水を装入し、ウルトラテュラックスを運転して（冷却せず）緩慢にルテンソルAO30を添加する。60℃より高い加熱を回避する。ルテンソルが完全に溶解した後にほかの成分を添加する。

【0028】2.カーボンブラックの供給

調製した湿潤剤溶液中にカーボンブラックを緩慢に攪拌して（手動でまたは緩慢な攪拌装置で）少しずつ供給する。

【0029】3.分散

a）ウルトラテュラックス

2で調製した分散液をウルトラテュラックスを用いて段階10（最高段階）で分散する。遠心分離器中で、こうして得られた分散液のきわめて粗い粒子を分離することができる。

【0030】b）パールミル

ポンプの閉塞を避けるために、2で調製した溶液をウルトラテュラックスを用いて均一化し、引き続きパールミ

ルを用いて2回通過して分散する。通過量の調節およびパールミルの回転数は変動できる。時間に関する条件は3000rpmで通過量毎時3〜4リットルである。引き続き分散液をメッシュ幅100 μ mのふるいを介して供給し、パールくずの場合はここで残留物が残り、かつ4000rpmで遠心分離する。

表 1

例 No. 分散: FRYMA-ミル	1	2	3	4	5	6	7	8	A*	B*	C*
内容物質											
Printex 90								15			
着色カーボンブラック S 160							15				
着色カーボンブラック FW 18	15	15	15	15	15	15					
Lutensol AO 30	9	4.5	4.5	6	8	7.5	6	5.5			
Vanisperse CB						0.4					
Hypermer CG 6	3	1.5	1.5	2		2.1	2	1.8			
AMP 90	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1			
水	72.8	78.9	78.7	76.7	76.7	74.7	76.7	77.6			
全量	100	100	100	100	100	100	100	100			
表面張力 mN/m	42							46	53	73	71
平均粒径 nm	104		104	116		87	125	77	100	44	90
光学濃度(カーボンブラック5%/TEG15%)	1.55			1.55		1.55	1.65	1.45	1.4	1.2	1.45
pH- 値	9.4	7.7	9.5	9.9		8.8	9.8	6.8			
安定性											
きわめて良好						x		x			
良好				x			x		x	x	x
中程度	x		x								
不良		x			x						

A, BおよびC は比較例である

【0033】表面張力はDIN53914号(3/80)により20℃でプレート法(Plattenmethode)により測定した。

【0034】平均粒径nmは光子相関分光分析により測定した。

【0035】光学濃度はHewlett Packard 印刷機 660Cで製造した試験印刷物でMcBeth RD918写真濃度計を用いて測定した。

【0036】pH値は直接カーボンブラック分散液中で市販の測定電極を用いて測定した。

【0037】安定性の試験は以下のように実施した。

【0038】分散液を35日間50℃で保存し、その後-30℃まで凍結乾燥し、70℃に加熱した。

【0039】評価は以下の意味を表す:

きわめて良好=沈殿せず、粘度が上昇しない

良好=沈殿しないかまたは凝集しない

中程度=明らかに粘度が上昇し、可逆的である

不良=分散液はゲル化するかまたは凝集を起こす。

【0040】例1〜4においては湿潤剤の濃度を変動する。使用される顔料カーボンブラックは一次粒子の平均粒径15nmを有するガスカーボンブラックである。例1においては分散剤を過剰に、例2および例3においては過少で使用した。例4においては全部で8%の分散剤を用いて最良の結果が得られた。湿潤剤ルテンソル(Lutensol) AO30とハイパーマー(Hypermer)

【0031】水性カーボンブラック分散液の組成およびその特性を表1に示す。表1から更に本発明の水性カーボンブラック分散液が高い光学濃度を有することが理解できる。

【0032】

【表1】

CG6との比は3:1であった。例2においてはpH値8を下回り、凝集を生じた。例5においては1種の湿潤剤のみを使用した。安定化は不十分であり、同様に凝集を生じた。例6においてはルテンソルAO30およびハイパーマーCG6のほかに更にアニオン性分散剤を使用した。この分散剤の安定性はきわめて良好であった。例7においては一次粒子の平均粒径20nmのガスカーボンブラックを使用した。このカーボンブラック種類を使用した場合に光学濃度が特に高かった。例8においては一次粒子の平均粒径14nmおよびDBP吸着率95ml/100gを有するファーンエスブラックを使用した。このカーボンブラック種類を用いて比較的低い光学濃度を達成した。比較例A、BおよびCは市販のインキもしくは分散液を用いて実施した。光学濃度は本発明の分散液を用いて製造されるインキの水準に達しなかった。このための理由は乾燥中のすでに述べたカーボンブラックの強い凝集にある。

【0041】カーボンブラック分散液を製造する際に使用される成分は以下のように特徴づけられる。

【0042】カーボンブラックPrintex90は一次粒子の平均粒径14nmおよびDBP吸着率95ml/100gのファーンエスブラックである。

【0043】着色カーボンブラックS160は一次粒子の平均粒径20nmのガスカーボンブラックである。

【0044】着色カーボンブラックFW18は一次粒子

7

の平均粒径15nmのガスカーボンブラックである。

【0045】ルテンソル(Lutensol) AO30は非イオン性湿潤剤である。

【0046】製造 BASF社

物質群 非イオン性のアルキルオキシエチラート、脂肪アルコールオキシエチラート、エチレングリコール単位30個を有する脂肪アルコールオキシエチラート。

8

【0047】Varnisperse CBはアニオン性湿潤剤である(供給:Lignotech社)。

【0048】ハイパーマー(Hypermer) CG6は架橋したポリオキシエチレンアクリル酸からなる非イオン性湿潤剤である(製造 ICI社)。

【0049】AMP90はアミンである(製造 Angus Chemie社)。

フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン ライマン
ドイツ連邦共和国 フランクフルト グロー
ーサー ハーゼンプファート 120

(72)発明者 アルフォンス カール
ドイツ連邦共和国 グリューンダウ ヘル
ツベルクシュトラーセ 59

PAT-NO: JP02000007936A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000007936 A
TITLE: AQUEOUS CARBON BLACK
DISPERSION, ITS PREPARATION
AND USE THEREOF
PUBN-DATE: January 11, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
STUEBBE, ANDREAS	N/A
KLEINHENZ, HORST	N/A
LEIMANN, JUERGEN DR	N/A
KARL, ALFONS	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DEGUSSA HUELS AG	N/A

APPL-NO: JP11155370

APPL-DATE: June 2, 1999

PRIORITY-DATA: 9819824947 (June 4, 1998)

INT-CL (IPC): C09C001/48 , C09D011/02 ,
C09D017/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high optical

density and excellent abrasion resistance by blending a carbon black, a surfactant and water in a specific ratio.

SOLUTION: This carbon black dispersion contains water, 1-40 wt.% carbon black and 1-30 wt.% surfactant. A pigment carbon black with an average primary particle diameter of 8-80 nm and a DBP value of 40-200 ml/100 g can be used as the carbon black. Preferably, a gas carbon black with an average primary particle diameter of 8-30 nm is used. A combination of two nonionic surfactants is used as the surfactant. The combination comprises (A) a crosslinked polyoxyethylene acrylic acid and (B) an alkyloxy ethylene wherein the ratio of B to A is preferably 1:2-1:10. In addition to the nonionic surfactants, anionic surfactants can be additionally used, which can prevent an increase in viscosity of the dispersion during storage.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO